

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**LEAD-FREE ELECTROLESS TIN ALLOY PLATING BATH AND PLATING METHOD,  
AND ELECTRONIC PARTS HAVING LEAD-FREE TIN ALLOY FILM FORMED BY  
USING THE ELECTROLESS PLATING BATH**

**Patent number:** JP11021673  
**Publication date:** 1999-01-26  
**Inventor:** TSUJI SEIKI; NISHIKAWA TETSUJI; TANAKA KAORU  
**Applicant:** ISHIHARA CHEM CO LTD  
**Classification:**  
- international: C23C18/48; C23C18/31; H01L21/60  
- european:  
**Application number:** JP19970197771 19970707  
**Priority number(s):**

**Abstract of JP11021673**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a plating bath excellent in the joining strength and corrosion resistance of a film to be obtained and increased in the velocity of precipitation by making it possible to regulate a bath so as to form a lead-free tin alloy film which contains a mixture of stannous salt and salts of one or more kinds among eight metals such as Bi, one or more kinds among organic acids and inorganic acids, and a complexing agent and in which the composition ratio of the above metals forming an alloy together with tin is regulated to a specific value or above.

**SOLUTION:** The plating bath contains the following (A), (B), (C): (A) a soluble metallic salt mixture of stannous salt and a salt of at least one metal selected from the group consisting of Bi, In, Sb, Zn, Co, Ag, and Cu; (B) at least one acid selected from organic acids, such as organic sulfonic acid and carboxylic acid, and inorganic acids, such as hydrochloric acid, sulfuric acid, and borofluoric acid; (C) a complexing agent. Further, the composition ratio of the above metals, such as Bi, forming an alloy together with tin is regulated to  $\geq 3$  wt.% in total. The velocity of precipitation and the quality of a plating film are improved by further adding a reducing agent and a surface active agent.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

1535

all

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-21673

(43) 公開日 平成11年(1999) 1月26日

(51) Int. Cl. <sup>4</sup>	識別記号	F I
C 2 3 C 18/48		C 2 3 C 18/48
18/31		18/31 Z
H 0 1 L 21/60	3 1 1	H 0 1 L 21/60 3 1 1 W

審査請求 未請求 請求項の数 7 F D (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平9-197771

(22) 出願日 平成9年(1997) 7月7日

(71) 出願人 000197975

石原薬品株式会社

兵庫県神戸市兵庫区西柳原町5番26号

(72) 発明者 辻 清貴

兵庫県神戸市兵庫区西柳原町5番26号 石原薬品株式会社内

(72) 発明者 西川 哲治

兵庫県神戸市兵庫区西柳原町5番26号 石原薬品株式会社内

(72) 発明者 田中 薫

兵庫県神戸市兵庫区西柳原町5番26号 石原薬品株式会社内

(74) 代理人 弁理士 豊永 博隆

(54) 【発明の名称】 鉛フリーの無電解スズ合金メッキ浴及びメッキ方法、並びに当該無電解メッキ浴で鉛を含まないスズ合金皮膜を形成した電子部品

(57) 【要約】

【課題】 スズ合金皮膜の接合強度や耐食性に優れ、析出速度が速い鉛フリーの無電解メッキ浴を開発する。

【解決手段】 (A) ①第一スズ塩と、②ビスマス、インジウム、アンチモン、亜鉛、コバルト、ニッケル、銀、銅、鉛の少なくとも一種の金属の塩との可溶性金属塩の混合物、(B) 有機スルホン酸などの酸、(C) 錯化剤を含有する鉛フリーの無電解スズ合金メッキ浴において、(A)-②の特定金属の組成比が総量で3重量%以上になるように浴を調整したメッキ浴である。無電解メッキ浴には鉛を含まないので、健康や環境への悪影響が少ない。また、特定金属の析出皮膜中の組成比が3重量%以上であるため、スズ合金皮膜より接合強度、耐食性に優れ、浴の析出速度も速い。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A)①第一スズ塩と、

②ビスマス、インジウム、アンチモン、亜鉛、コバルト、ニッケル、銀、銅から成る群より選ばれた少なくとも一種の金属の塩との可溶性金属塩の混合物、

(B)有機スルホン酸、カルボン酸などの有機酸、或は塩酸、硫酸、ホウフッ化水素酸などの無機酸から選ばれた少なくとも一種の酸、

(C)錯化剤を含有して成り、

スズと合金を生成する(A)-②の金属の組成比が総量で3重量%以上の、鉛を含まないスズ合金皮膜を形成するように、浴を調整可能にしたことを特徴とする鉛フリーの無電解スズ合金メッキ浴。 10

【請求項2】 請求項1に記載の無電解スズ合金メッキ浴が、鉛フリーの置換型無電解スズ合金メッキ浴であるもの。

【請求項3】 請求項1又は2に記載の無電解メッキ浴に、さらに還元剤を加えることを特徴とする鉛フリーの無電解スズ合金メッキ浴。

【請求項4】 請求項1～3のいずれか1項に記載の無電解メッキ浴に、さらに界面活性剤を加えることを特徴とする鉛フリーの無電解スズ合金メッキ浴。 20

【請求項5】 請求項1～4のいずれか1項に記載の無電解スズ合金メッキ浴に電子部品を浸漬して、鉛を含まないスズ合金皮膜を形成した電子部品。

【請求項6】 請求項5に記載の電子部品がTABのフィルムキャリアであるもの。

【請求項7】 (A)①第一スズ塩と、

②ビスマス、インジウム、アンチモン、亜鉛、コバルト、ニッケル、銀、銅から成る群より選ばれた少なくとも一種の金属の塩との可溶性金属塩の混合物、 30

(B)有機スルホン酸、カルボン酸などの有機酸、或は塩酸、硫酸、ホウフッ化水素酸などの無機酸から選ばれた少なくとも一種の酸、

(C)錯化剤を含有する無電解スズ合金メッキ浴を使用して、

スズと合金を生成する(A)-②の金属の組成比が総量で3重量%以上である、鉛を含まないスズ合金皮膜を形成することを特徴とする鉛フリーの無電解スズ合金メッキ方法。 40

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は鉛を含まない(鉛フリーの)無電解スズ合金メッキ浴及びメッキ方法、並びに当該メッキ浴で無電解スズ合金皮膜を形成したTAB用のフィルムキャリアなどに関し、鉛を含有しないために人体や環境への悪影響が少ないうえ、無電解スズ皮膜に比べても析出速度、接合強度及び耐食性で遜色がない実用度の高いスズ合金皮膜を形成できるものを提供する。

【0002】

【従来の技術】一般に、銅及び銅合金上のスズメッキは、優れた半田付け性ととともに良好なボンディング性を確保できるなどの理由から、電子部品や半導体装置用パッケージ(特にTAB方式)などに広く使用されている。しかしながら、スズメッキ皮膜はホイスカーが発生して短絡の原因になり易く、とりわけ、小型化、複雑化、多ピン化が急速に進んでいる高密度実装品ではこの弊害は大きく、TABなどの信頼性を著しく低下させてしまう。

【0003】そこで、スズメッキ皮膜にアニール処理を施して、ホイスカーの発生を防止することが行われているが、アニール処理によってリードを構成する銅とスズの間の相互拡散が進行してスズ金属層が薄くなり、ボンディング性を損なったり、生産性が低下する恐れが出て来る。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】そこで、上記ホイスカーの問題を解決する他の方法として、例えば、メッキ皮膜をスズからスズ-鉛合金に替えることが考えられる。このスズ-鉛合金メッキ皮膜は融点が低く、半田付け性にも優れているが、その反面、健康や環境に対する鉛の毒性の影響が懸念され、最近では鉛を含むスズ合金自体を規制しようとする動きも出て来ている。一方、前記TAB方式の電子部品や、SMT対応のファインピッチプリント配線基板などでは、作業性の向上やコストダウン、或は皮膜の耐久性の見地から、無電解メッキ浴の析出速度の増速化、得られるメッキ皮膜の接合強度や耐食性の向上などへの要求は年々厳しくなっている。

【0005】本発明は、スズホイスカーの問題がないスズ合金の無電解メッキ浴において、得られるスズ合金皮膜の接合強度や耐食性に優れ、析出速度が速い鉛フリーのメッキ浴を開発することを技術的課題とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本出願人は、特開平8-296050号公報で、第一スズの可溶性塩と、ビスマス、インジウム、鉛及びアンチモンから選ばれた特定金属の可溶性塩を含有した無電解メッキ浴を使用して、析出皮膜中の上記特定金属の組成比が総量で0.1～3.0重量%であるとともに、析出皮膜の厚みが0.1～1.0μmであるようにメッキ皮膜を形成して、メッキ皮膜のスズホイスカーを有効に防止する方法を開示した。当該公知技術は、メッキ皮膜の膜厚を特定の薄い範囲に絞り、且つ、特定金属の含有率を所定の微量範囲に限定することにより、アニール処理を省略しても、スズホイスカーを有効に防止するとともに、優れた接合強度のメッキ皮膜を得ることを特長とするものである。

【0007】本発明者らは、上記公知技術を出発点にしながら、しかも、メッキ皮膜中の特定金属の組成比を微量にとどめるというこの公知技術の思想を逆転させて、 50

皮膜中の特定金属の組成比を増やした無電解スズ合金メッキ浴を研究対象に選び、得られたスズ合金皮膜の接合強度や析出速度などに充分な実用性を付与できるか否かを鋭意研究した。その結果、特定金属が鉛フリーである場合でも(尚且つこの特定金属の種類を上記公知技術より拡張しても)、その皮膜中の組成比が所定以上であると、得られるスズ合金メッキ皮膜の接合強度、耐食性及び析出速度は無電解スズ皮膜に比べて遜色がないか、勝ることを突き止め、本発明を完成した。

【0008】即ち、本発明1は、(A)①第一スズ塩と、②ビスマス、インジウム、アンチモン、亜鉛、コバルト、ニッケル、銀、銅から成る群より選ばれた少なくとも一種の金属の塩との可溶性金属塩の混合物、(B)有機スルホン酸、カルボン酸などの有機酸、或は塩酸、硫酸、ホウフッ化水素酸などの無機酸から選ばれた少なくとも一種の酸、(C)錯化剤を含有して成り、スズと合金を生成する(A)~(C)の金属の組成比が総量で3重量%以上の、鉛を含まないスズ合金皮膜を形成するように、浴を調整可能にしたことを特徴とする鉛フリーの無電解スズ合金メッキ浴である。

【0009】本発明2は、上記本発明1の無電解スズ合金メッキ浴が、鉛フリーの置換型無電解スズ合金メッキ浴であることを特徴とするものである。

【0010】本発明3は、上記本発明1又は2の無電解メッキ浴に、さらに還元剤を加えることを特徴とする鉛フリーの無電解スズ合金メッキ浴である。

【0011】本発明4は、上記本発明1~3のいずれかの無電解メッキ浴に、さらに界面活性剤を加えることを特徴とする鉛フリーの無電解スズ合金メッキ浴である。

【0012】本発明5は、上記本発明1~4のいずれかの無電解スズ合金メッキ浴に電子部品を浸漬して、鉛を含まないスズ合金皮膜を形成した電子部品である。

【0013】本発明6は、上記本発明5の電子部品がTABのフィルムキャリアであることを特徴とするものである。

【0014】本発明7は、(A)①第一スズ塩と、②ビスマス、インジウム、アンチモン、亜鉛、コバルト、ニッケル、銀、銅から成る群より選ばれた少なくとも一種の金属の塩との可溶性金属塩の混合物、(B)有機スルホン酸、カルボン酸などの有機酸、或は塩酸、硫酸、ホウフッ化水素酸などの無機酸から選ばれた少なくとも一種の酸、(C)錯化剤を含有する無電解スズ合金メッキ浴を使用して、スズと合金を生成する(A)~(C)の金属の組成比が総量で3重量%以上である、鉛を含まないスズ合金皮膜を形成することを特徴とする鉛フリーの無電解スズ合金メッキ方法である。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明1は2価のスズ塩と、スズと合金を生成する特定金属の塩と、酸と、錯化剤とを基本組成とし、得られるスズ合金皮膜のうちの、スズと合

金を生成する特定金属の組成比が3重量%以上であることを特徴とする鉛フリーの無電解スズ合金メッキ浴であり、本発明3はこの浴に還元剤を、本発明4は界面活性剤を各々追加混合したものである。

【0016】また、本発明1の鉛フリーの無電解スズ合金メッキ浴は、置換型無電解スズ合金メッキ浴と、自己触媒型無電解スズ合金メッキ浴の両方を含む上位概念の無電解浴を意味する。上記置換型無電解スズ合金メッキ浴とは、本発明2に示すものであり、スズ合金皮膜が析出する被メッキ面である母材金属(後述のように、例えば銅或は銅合金)が、無電解メッキ過程で化学置換反応により金属イオンとなって浴中に溶出するタイプの無電解浴をいう。一方、自己触媒型無電解スズ合金メッキ浴とは、スズ合金の被メッキ面である母材金属が、無電解メッキ過程で金属イオンとなって浴中に溶出しなないタイプの無電解浴をいい、或は、プラスチック、セラミックスなどの非金属の被メッキ面にパラジウムなどの触媒を付与して(核付けして)スズ合金を析出させる無電解浴などをいう。この場合、メッキされる金属(即ち母材金属)、或は、非金属面に付与したパラジウム自体は還元メッキ反応の触媒となるだけなので、自己触媒型と称する。例えば、ホルムアルデヒドを還元剤とする無電解銅メッキ浴や、次亜リン酸塩を還元剤とする無電解ニッケルメッキ浴などがこの自己触媒型無電解メッキ浴に属し、自己触媒型のスズ合金浴としては、三塩化チタンを還元剤とする無電解スズ-鉛合金浴が知られているが、本発明では、鉛フリーの無電解スズ合金浴にこの自己触媒方式を適用することが可能である。

【0017】スズと合金を生成する上記特定金属は、ビスマス、インジウム、アンチモン、亜鉛、コバルト、ニッケル、銀、銅であり、スズ合金の具体例としては、スズ-ビスマス、スズ-インジウム、スズ-アンチモン、スズ-亜鉛、スズ-コバルト、スズ-ニッケル、スズ-銀、スズ-銅の2成分系のスズ合金を初め、スズ-ニッケル-亜鉛、スズ-銅-亜鉛などの3成分系のスズ合金も含まれる。

【0018】上記第一スズ塩としては、任意の可溶性の塩類を使用できるが、後述の酸(特に有機スルホン酸)との塩類が好ましく、また、当該酸に金属又は金属酸化物を溶解して得られる錯塩(水溶性)も使用できる。一方、スズと合金を生成する前記特定金属の塩はメッキ浴中で各種の金属イオン( $B^{2+}$ 、 $Sn^{2+}$ 、 $Sb^{3+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Co^{3+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Ag^{+}$ 、 $Cu^{+}$ 、 $Cu^{2+}$ など)を生成する任意の可溶性塩を意味し、その具体例は下記の通りであるが、中でも、後述の酸(特に有機スルホン酸)との塩類が好ましい。

【0019】(1)酸化物： $Bi_2O_3$ 、 $SnO_2$ 、 $ZnO$ 、 $Ag_2O$ 、 $Cu_2O$ 、 $CuO$ 、 $CoO$ 、 $NiO$ など。

(2)ハロゲン化物： $BiCl_3$ 、 $SnCl_4$ 、 $BiI_3$ 、 $SnI_4$ 、 $ZnCl_2$ 、 $ZnBr_2$ 、 $ZnI_2$ 、 $BiBr_3$ 、

InBr<sub>3</sub>, AgCl, AgBr, CuCl, CuBr, CuI, SbCl<sub>3</sub>, CoCl<sub>2</sub>, NiCl<sub>2</sub>など。  
(3)無機酸及び有機酸との塩、その他：硝酸ビスマス、硫酸ビスマス、硫酸インジウム、硫酸亜鉛、メタンスルホン酸インジウム、エタンスルホン酸インジウム、メタンスルホン酸ビスマス、2-プロパノールスルホン酸ビスマス、p-フェノールスルホン酸ビスマス、メタンスルホン酸亜鉛、p-フェノールスルホン酸亜鉛、酒石酸アンチモン、硝酸銀、メタンスルホン酸銀、クエン酸銀、p-フェノールスルホン酸第二銅、CuP, CuSCN, CuBr(S(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)、メタンスルホン酸アンチモン、ホウフッ化アンチモン、硫酸コバルト、酢酸コバルト、硫酸ニッケル、メタンスルホン酸ニッケルなど。

【0020】上記特定金属の可溶性塩は単用又は併用できる。本発明は、無電解メッキ浴に対するスズの可溶性塩及びこの特定金属の可溶性塩の添加量を調整可能にすることで、特定金属の組成比が3重量%以上になるスズ合金皮膜を得るものであり、スズ及び特定金属の総濃度(金属としての換算添加量)は特に問わないが、一般には1~100g/L程度にすることができる。この場合、特定金属イオンの無電解メッキ浴中の含有率と、メッキ浴から得られたスズ合金皮膜中の特定金属の組成比はかならずしも一義的な比例関係にはなく、いわば、緩やかな相関関係にある場合が多いが、当業者にとっては、経験則に基づいて、メッキ浴温、メッキ浴の攪拌度合、メッキ時間、或は、錯化剤、還元剤及び界面活性剤などの種類や含有率などを変化させることで、スズ合金皮膜中の特定金属の組成比を所定重量%以上に調整可能である。

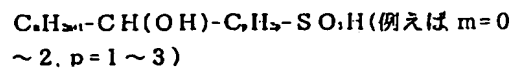
【0021】但し、上記特定金属の析出被膜中の組成比は、メッキ皮膜の接合強度、耐食性及び増膜能力を共に実用レベルに保持する見地から、3~70重量%が好ましい。また、接合強度と耐食性を良好に高める見地からは3~30重量%に抑制するのが好ましい。

【0022】上記の酸としては、メッキ浴での反応が比較的穏やかなアルカンスルホン酸、アルカノールスルホン酸、芳香族スルホン酸等の有機スルホン酸、或は、カルボン酸などの有機酸が好ましいが、塩酸、ホウフッ化水素酸、硫酸、ケイフッ化水素酸、過塩素酸などの無機酸を選択することもできる。上記の酸は単用又は併用され、酸の添加量は一般に0.1~200g/L、好ましくは10~150g/Lである。

【0023】上記アルカンスルホン酸としては、化学式C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>SO<sub>3</sub>H(例えばn=1~5、好ましくは1~3)で示されるものが使用でき、具体的には、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、1-プロパンスルホン酸、2-プロパンスルホン酸、1-ブタンスルホン酸、2-ブタンスルホン酸、ペンタンスルホン酸などの外、ヘキサンスルホン酸、デカンスルホン酸、ドデカンスル

ホン酸などが挙げられる。

【0024】上記アルカノールスルホン酸としては、化学式



で示されるものが使用でき、具体的には、2-ヒドロキシエタノール-1-スルホン酸、2-ヒドロキシプロパン-1-スルホン酸、2-ヒドロキシブタン-1-スルホン酸、2-ヒドロキシペンタン-1-スルホン酸などの外、1-ヒドロキシプロパン-2-スルホン酸、3-ヒドロキシプロパン-1-スルホン酸、4-ヒドロキシブタン-1-スルホン酸、2-ヒドロキシヘキサン-1-スルホン酸、2-ヒドロキシデカン-1-スルホン酸、2-ヒドロキシドデカン-1-スルホン酸などが挙げられる。

【0025】上記芳香族スルホン酸は、基本的にはベンゼンスルホン酸やナフタレンスルホン酸(例えば、2-ナフタレンスルホン酸)であって、その水素原子の一部を水酸基、ハロゲン基、アルキル基、カルボキシル基、メルカプト基、アミノ基、スルホン酸基などで置換したものも使用できる。当該置換型のスルホン酸としては、例えば、トルエンスルホン酸、キシレンスルホン酸、p-フェノールスルホン酸、クレゾールスルホン酸、スルホサリチル酸、ニトロベンゼンスルホン酸、スルホ安息香酸、スルホフタル酸、ジフェニルアミン-4-スルホン酸などが挙げられる。

【0026】上記カルボン酸の具体例としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、クエン酸、酒石酸、グルコン酸、スルホコハク酸、乳酸、シュウ酸、マロン酸、チオグリコール酸、サリチル酸、リンゴ酸などが挙げられる。

【0027】鉛フリーのスズ合金でメッキされる受容側の母材金属は、例えば、TAB方式の回路パターンを形成する銅、銅合金を始め、鉄、ニッケル、鉄-42%ニッケル合金、亜鉛、アルミニウムなどをいう。また、当該受容側は、前述したように、プラスチック、セラミックスなどの非金属面にパラジウムなどの触媒を付与したものであっても差し支えない。

【0028】上記錯化剤は銅、銅合金などの当該母材金属に配位して錯イオンを形成するものであり、下記の(1)~(3)のキレート剤などを単用又は併用するのが好ましい。

(1)チオ尿素及びその誘導体

チオ尿素の誘導体としては、1,3-ジメチルチオ尿素、トリメチルチオ尿素、ジエチルチオ尿素(例えば、1,3-ジエチル-2-チオ尿素)、N,N'-ジイソプロピルチオ尿素、アリルチオ尿素、アセチルチオ尿素、エチレンチオ尿素、1,3-ジフェニルチオ尿素、二酸化チオ尿素、チオセミカルバジドなどが挙げられる。

(2)エチレンジアミン四酢酸(EDTA)、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩(EDTA·2Na)、ヒドロ

キシエチルエチレンジアミン三酢酸(HEDTA)、ジエチレントリアミン五酢酸(DTPA)、トリエチレントラミン六酢酸(TTHA)、エチレンジアミンテトラプロピオン酸、エチレンジアミンテトラメチレンリン酸、ジエチレントリアミンペンタメチレンリン酸など。

(3)ニトリロ三酢酸(NTA)、イミノジ酢酸(IDA)、イミノジプロピオン酸(IDP)、アミノトリメチレンリン酸、アミノトリメチレンリン酸五ナトリウム塩、ベンジルアミン、2-ナフチルアミン、イソブチルアミン、イソアミルアミン、メチレンジアミン、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ヘキサエチレンヘプタミン、シンナミルアミン、p-メトキシシンナミルアミンなど。上記錯化剤の添加量は、一般に0.1~300g/L、好ましくは5~200g/Lである。

[0029] 上記還元剤は、前記金属塩の還元、或は浴の析出速度の調整などの用途で添加されるが、浴の酸化防止(例えば第一スズ塩の酸化防止)などの用途をも含む広義の添加剤を意味する。従って、還元剤の具体例としては、リン化合物、ホウ素化合物、チタン化合物、ヒドラジン誘導体、或は、多価フェノール類などが挙げられ、当該化合物は単用又は併用できる。当該リン化合物としては、次亜リン酸、亜リン酸、及びこれらのアンモニウム、リチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム等の塩などが挙げられる。当該ホウ素化合物としては、ジメチルアミンボラン、ジエチルアミンボラン、トリメチルアミンボラン、イソプロピルアミンボラン、モルホリンボランなどのアミンボラン類、或は、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素カリウムなどが挙げられる。当該チタン化合物としては、三塩化チタン、三フッ化チタン、硫酸チタン、三ヨウ化チタン、三臭化チタンなどが挙げられる。当該ヒドラジン誘導体としては、ヒドラジン水和物、メチルヒドラジン、フェニルヒドラジン、セミカルバジドなどが挙げられる。当該多価フェノール類としては、ヒドロキノン、カテコール、レゾルシン、ピロガロールなどが挙げられる。上記還元剤の添加量は一般に0.1~200g/L、好ましくは5~150g/Lである。

[0030] 上記界面活性剤は、メッキ皮膜の緻密性、密着性、平滑性などを向上するために添加され、ノニオン系界面活性剤、両性界面活性剤、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤を単用又は併用することができるが、中でもノニオン系、或は両性界面活性剤が好ましい。上記界面活性剤の添加量は一般に0.01~50g/L、好ましくは1~20g/Lである。

[0031] 上記ノニオン系界面活性剤としては、ノニルフェノールポリアルコキシレート、 $\alpha$ -(又は $\beta$ -)ナフトールポリアルコキシレート、ジブチル- $\beta$ -ナフト

ールポリアルコキシレート、スチレン化フェノールポリアルコキシレート、クミルフェノールポリアルコキシレート、ビスフェノールAポリアルコキシレート等のエーテル型ノニオン系界面活性剤、或は、ラウリルアミンポリアルコキシレート、オクチルアミンポリアルコキシレート、ヘキシニルアミンポリアルコキシレート、リノイルアミンポリアルコキシレート等のアミン型ノニオン系界面活性剤などが挙げられる。

[0032] 上記両性界面活性剤としては、2-ウンデシル-1-カルボキシメチル-1-ヒドロキシエチルイミダゾリウムベタイン、N-ステアリル-N,N-ジメチル-N-カルボキシメチルベタイン、ラウリルジメチルアミンオキッドなどが挙げられる。

[0033] 上記カチオン系界面活性剤としては、塩の形で表してラウリルトリメチルアンモニウム塩、ラウリルジメチルアンモニウムベタイン、ラウリルピリジニウム塩、オレイルイミダゾリウム塩、ステアリルアミンアセテートなどが挙げられる。

[0034] 上記アニオン系界面活性剤としては、ラウリル硫酸ナトリウム等のアルキル硫酸塩、ポリオキシエチレン(EO12)ノニルエーテル硫酸ナトリウム等のポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレン(EO20)オクチルフェニルエーテル硫酸カリウム等のポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル硫酸塩、ラウリルベンゼンスルホン酸アンモニウム塩等のアルキルベンゼンスルホン酸塩などが挙げられる。

[0035] 上記無電解メッキ浴の条件としては、浴温は45~90℃であるが、析出速度を増す見地からは50~70℃が好ましい。尚、当該メッキ浴には上述の化合物以外に、例えば、pH調整剤、緩衝剤、光沢剤、半光沢剤、平滑剤などの各種添加剤を必要に応じて混合できる。

[0036] 本発明5の電子部品は、TABのフィルムキャリア、抵抗器、コンデンサ、コネクタ、インダクタ、半導体プリント基板などが挙げられる。例えば、本発明6は本発明1~4の鉛フリーの無電解スズ合金メッキ浴をTABに適用したもので、インナリードなどにスズ合金皮膜を形成したTABのフィルムキャリアである。但し、本発明5において、電子部品に鉛フリーのスズ合金皮膜を形成するメッキ浴は、前述の置換型と自己触媒型の両方の無電解浴を含むことは勿論である。

[0037]

[作用] 本発明1の鉛フリーの無電解スズ合金メッキ浴は、前述のように、置換型と自己触媒型の無電解浴を含む。そこで、例えば、銅を被メッキ面とするスズ-インジウム合金メッキ浴を無電解浴の具体例に挙げてその上位概念的な作用を説明すると、主に浴中に存在する錯化剤の作用により、母材金属の銅と、スズ及びインジウムとの間で電極電位の逆転が生じて、スズとインジウムが

金属イオンから金属に還元され、スズ-インジウム合金皮膜が銅の表面に析出する。このとき、本発明2の置換型無電解浴では、原理的に、母材金属の銅からスズとインジウムの金属イオンに電子が供与されるため、金属の銅は浴中に銅イオンとなって溶出する。これに対して、自己触媒型無電解浴では、原理的に、スズとインジウムの金属イオンは浴中に存在する還元剤などから電子を供与されて金属に還元され、スズ-インジウム合金皮膜を析出する。その際、母材金属の銅自体は還元メッキ反応の触媒となるだけなので、浴中に溶出しない。

【0038】

【発明の効果】

(1)本発明1又は7は、所定の無電解スズ合金メッキ浴から、スズと、ビスマス、インジウム、アンチモン、亜鉛、コバルト、ニッケル、銀、銅から選ばれた特定金属との間に生成する鉛フリーのスズ合金皮膜を得るものであるため、人体に有毒な鉛はメッキ浴から排除されており、健康への悪影響を抑制できると同時に、環境汚染の危険も少なく、安全性や公害防止の面で時代の要請に沿い、付加価値も高い。

【0039】(2)本発明の無電解メッキ皮膜は、スズと、ビスマス、インジウム、アンチモン、銀などの特定金属との間で生成するスズ合金皮膜であると同時に、当該特定金属の析出皮膜中の組成が3重量%以上であるため、皮膜の接合強度や耐食性は、基準となる無電解スズ皮膜に比べても皮膜物性は高い実用レベルを保持しており、また、浴の析出速度も速く、増膜効果が大きい。

【0040】即ち、後述の試験例に示すように(図1参照)、本発明の特定金属の組成比が3.3~61.7重量%の範囲では、本発明のスズ合金皮膜はスズ皮膜に比べても析出速度、接合強度、耐食性の面で優れているか、遜色がないことが認められた。とりわけ、上記特定金属の組成比を低く抑えたスズ合金メッキ皮膜は、接合強度や耐食性の面でスズ皮膜より一層優れている場合が多か

\* った。

【0041】また、本発明の無電解スズ合金メッキ浴は無電解スズ浴より析出速度が速く、特に、スズ-ビスマス、スズ-インジウム、或はスズ-銀の各スズ合金浴ではこの傾向が顕著であった。このため、メッキ処理を例えば80℃より低い温度で実施することが容易になり、生産性が向上するとともに、本発明5又は6に示すように、本発明のスズ合金メッキ浴は各種の電子部品を初め、TAB方式など的高密度実装品にも充分に対応でき、引いては、TABを利用した製品(液晶など)の信頼性、並びに生産の歩留りを良好に改善できる。

【0042】(2)本発明3のように、鉛フリーの無電解メッキ浴に還元剤を追加混合すると、前述のように、スズ合金皮膜の析出速度をさらに増速し、増膜効果を一層促進できる。

【0043】(3)本発明4のように、鉛フリーの無電解メッキ浴に各種の界面活性剤を追加混合すると、メッキ皮膜の結晶粒子外観、平滑性、密着性、或は緻密性などをさらに改良できる。

20 【0044】

【実施例】以下、鉛フリーの置換型無電解スズ合金メッキ浴の実施例を順次述べるとともに、各無電解浴でメッキした場合のスズ合金皮膜の析出速度、得られたスズ合金メッキ皮膜の接合強度並びに耐食性の試験例を記載する。尚、本発明は下記の実施例に拘束されるものではなく、本発明の技術的思想の範囲内で多くの改変をなし得ることは勿論である。

【0045】下記に示す各実施例1~8では、a系列はスズと合金を生成する特定金属の析出皮膜中の組成比が低いもの(但し、いずれも3重量%以上に設定)であり、b系列はその組成比を高めたものである。

《実施例1a》下記の組成で無電解スズ-ビスマス合金メッキ浴を湛浴した。

・メタンスルホン酸第一スズ(S <sup>2+</sup> として)	: 40g/L
・メタンスルホン酸ビスマス(B <sup>3+</sup> として)	: 5g/L
・ジエチレントリアミン五酢酸(DTPA)	: 30g/L
・メタンスルホン酸	: 80g/L
・1,3-ジメチルチオ尿素	: 120g/L
・次亜リン酸カルシウム	: 30g/L
・ジブチル-β-ナフトールポリエトキシレート(E015)	: 15g/L
・NaOHでpH 2に調整	

このスズ-ビスマス合金メッキ浴を65℃に保持して、VLP(電解銅箔の一種)によりパターン形成したTABのフィルムキャリアの試験片を10分浸漬して、無電解メッキを施した。得られたスズ-ビスマス合金メッキの皮膜は、1.8μmの膜厚と8.0%のビスマス含有率 ※

※(組成比)を有し、メッキ外観、密着性及び粒子の緻密性は問題のないレベルであった。

【0046】《実施例1b》下記の組成で無電解スズ-ビスマス合金メッキ浴を湛浴した。

・メタンスルホン酸第一スズ(S <sup>2+</sup> として)	: 30g/L
・酸化ビスマス(B <sup>3+</sup> として)	: 15g/L
・2-ブタンスルホン酸	: 80g/L



11

- ・1,3-ジメチルチオ尿素
- ・次亜リン酸カルシウム
- ・リノレイルアミンポリエトキシレート(E012)

ーポリプロポキシレート(P03) : 12 g/L

このスズービスマス合金メッキ浴にTABのフィルムキャリアを浸漬して、前記実施例1aと同様の条件で無電解メッキを施した。得られたスズービスマス合金メッキの皮膜は、3.2 μmの膜厚と38.0%のビスマス含有\*

\*率を有し、メッキ外観、密着性及び粒子の緻密性は問題のないレベルであった。

【0047】《実施例2a》下記の組成で無電解スズーインジウム合金メッキ浴を建浴した。

- ・エタンスルホン酸第一スズ(S<sup>2+</sup>として) : 30 g/L
- ・酸化インジウム(In<sup>3+</sup>として) : 20 g/L
- ・エタンスルホン酸 : 70 g/L
- ・アリルチオ尿素 : 150 g/L
- ・塩酸ヒドラジン : 65 g/L
- ・ラウリルジメチルアミノオキシド : 15 g/L

このスズーインジウム合金メッキ浴にTABのフィルムキャリアを浸漬して、前記実施例1aと同様の条件で無電解メッキを施した。得られたスズーインジウム合金メッキの皮膜は、1.0 μmの膜厚と3.3%のインジウム※

※含有率を有し、メッキ外観、密着性及び粒子の緻密性は問題のないレベルであった。

【0048】《実施例2b》下記の組成で無電解スズーインジウム合金メッキ浴を建浴した。

- ・1-ヒドロキシプロパン
- ・2-スルホン酸第一スズ(S<sup>2+</sup>として) : 15 g/L
- ・メタンスルホン酸インジウム(In<sup>3+</sup>として) : 50 g/L
- ・エタンスルホン酸 : 70 g/L
- ・チオ尿素 : 150 g/L
- ・次亜リン酸カルシウム : 65 g/L
- ・オクチルアミンポリエトキシレート(E08) : 10 g/L

このスズーインジウム合金メッキ浴にTABのフィルムキャリアを浸漬して、前記実施例1aと同様の条件で無電解メッキを施した。得られたスズーインジウム合金メッキの皮膜は、1.5 μmの膜厚と32.6%のインジウム★

★ム含有率を有し、メッキ外観、密着性及び粒子の緻密性は問題のないレベルであった。

【0049】《実施例3a》下記の組成で無電解スズーアンチモン合金メッキ浴を建浴した。

- ・メタンスルホン酸第一スズ(S<sup>2+</sup>として) : 20 g/L
- ・酒石酸アンチモン(S<sup>3+</sup>として) : 20 g/L
- ・2-ナフタレンスルホン酸 : 55 g/L
- ・酒石酸 : 50 g/L
- ・ジフェニルチオ尿素 : 140 g/L
- ・次亜リン酸 : 45 g/L
- ・ポリオキシエチレン(E012)ノニルエーテル

ー硫酸ナトリウム : 10 g/L

このスズーアンチモン合金メッキ浴にTABのフィルムキャリアを浸漬して、前記実施例1aと同様の条件で無電解メッキを施した。得られたスズーアンチモン合金メッキの皮膜は、0.65 μmの膜厚と4.5%のアンチモン☆

☆ン含有率を有し、メッキ外観、密着性及び粒子の緻密性は問題のないレベルであった。

【0050】《実施例3b》下記の組成で無電解スズーアンチモン合金メッキ浴を建浴した。

- ・p-フェノールスルホン酸第一スズ(S<sup>2+</sup>として) : 8 g/L
- ・酒石酸アンチモン(S<sup>3+</sup>として) : 50 g/L
- ・キシレンスルホン酸 : 80 g/L
- ・酢酸 : 15 g/L
- ・1,3-ジフェニルチオ尿素 : 140 g/L
- ・次亜リン酸 : 45 g/L
- ・t-ブタノールポリエトキシレート(E010) : 10 g/L

このスズーアンチモン合金メッキ浴にTABのフィルムキャリアを浸漬して、前記実施例1aと同様の条件で無

◆電解メッキを施した。得られたスズーアンチモン合金メッキの皮膜は、0.88 μmの膜厚と41.2%のアンチ

モン含有率を有し、メッキ外観、密着性及び粒子の緻密性は問題のないレベルであった。

\*

【0051】《実施例4a》下記の組成で無電解スズ-亜鉛合金メッキ浴を建浴した。

・メタンスルホン酸第一スズ (S <sup>2+</sup> として)	: 30 g/L
・メタンスルホン酸亜鉛 (Zn <sup>2+</sup> として)	: 40 g/L
・クエン酸	: 120 g/L
・チオ尿素	: 180 g/L
・ジメチルアミンボラン	: 100 g/L
・N-ドデシル-N, N-ジメチル -N-カルボキシメチルベタイン	: 20 g/L

このスズ-亜鉛合金メッキ浴にTABのフィルムキャリヤを浸漬して、前記実施例1aと同様の条件で無電解メッキを施した。得られたスズ-亜鉛合金メッキの皮膜は、0.8 μmの膜厚と5.5%の亜鉛含有率を有して、※

※メッキ外観、密着性及び粒子の緻密性は問題のないレベルであった。

【0052】《実施例4b》下記の組成で無電解スズ-亜鉛合金メッキ浴を建浴した。

・2-ヒドロキシブタン -1-スルホン酸第一スズ (S <sup>2+</sup> として)	: 20 g/L
・硫酸亜鉛 (Zn <sup>2+</sup> として)	: 53 g/L
・ニトロベンゼンスルホン酸	: 110 g/L
・チオ尿素	: 200 g/L
・次亜リン酸アンモニウム	: 100 g/L
・ジベンジルフェノールポリエトキシレート(E012)	: 24 g/L

このスズ-亜鉛合金メッキ浴にTABのフィルムキャリヤを浸漬して、前記実施例1aと同様の条件で無電解メッキを施した。得られたスズ-亜鉛合金メッキの皮膜は、0.72 μmの膜厚と33.3%の亜鉛含有率を有

★し、メッキ外観、密着性及び粒子の緻密性は問題のないレベルであった。

【0053】《実施例5a》下記の組成で無電解スズ-ニッケル合金メッキ浴を建浴した。

・2-ヒドロキシプロパン -1-スルホン酸第一スズ (S <sup>2+</sup> として)	: 35 g/L
・硫酸ニッケル (Ni <sup>2+</sup> として)	: 6.5 g/L
・リンゴ酸	: 50 g/L
・アセチルチオ尿素	: 175 g/L
・次亜リン酸アンモニウム	: 80 g/L
・1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル) -エタンポリエトキシレート(E010)	: 10 g/L

このスズ-ニッケル合金メッキ浴にTABのフィルムキャリヤを浸漬して、前記実施例1aと同様の条件で無電解メッキを施した。得られたスズ-ニッケル合金メッキの皮膜は、0.85 μmの膜厚と4.0%のニッケル含有率

☆率を有し、メッキ外観、密着性及び粒子の緻密性は問題のないレベルであった。

【0054】《実施例5b》下記の組成で無電解スズ-ニッケル合金メッキ浴を建浴した。

・2-ヒドロキシプロパン -1-スルホン酸第一スズ (S <sup>2+</sup> として)	: 15 g/L
・硫酸ニッケル (Ni <sup>2+</sup> として)	: 25 g/L
・酪酸	: 55 g/L
・二酸化チオ尿素	: 175 g/L
・次亜リン酸	: 80 g/L
・t-ブタノールポリエトキシレート(E010)	: 14 g/L

このスズ-ニッケル合金メッキ浴にTABのフィルムキャリヤを浸漬して、前記実施例1aと同様の条件で無電解メッキを施した。得られたスズ-ニッケル合金メッキの皮膜は、0.55 μmの膜厚と56.0%のニッケル含有率

◆有率を有し、メッキ外観、密着性及び粒子の緻密性は問題のないレベルであった。

【0055】《実施例6a》下記の組成で無電解スズ-コバルト合金メッキ浴を建浴した。

・2-プロパンスルホン酸第一スズ (S <sup>2+</sup> として)	: 10 g/L
・硫酸コバルト (Co <sup>2+</sup> として)	: 5 g/L
・p-フェノールスルホン酸	: 50 g/L

15

- ・酒石酸
- ・ジエチルチオ尿素
- ・次亜リン酸
- ・ $\alpha$ -ナフトールポリエトキシレート (E015)

このスズ-コバルト合金メッキ浴にTABのフィルムキャリアを浸漬して、前記実施例1aと同様の条件で無電解メッキを施した。得られたスズ-コバルト合金メッキの皮膜は、0.65  $\mu$ mの膜厚と3.6%のコバルト含有\*

16

- : 10 g/L
- : 110 g/L
- : 15 g/L
- : 8 g/L

\*率を有し、メッキ外観、密着性及び粒子の緻密性は問題のないレベルであった。

【0056】《実施例6b》下記の組成で無電解スズ-コバルト合金メッキ浴を建造した。

- ・2-プロパンスルホン酸第一スズ (S<sub>1</sub>として) : 8 g/L
- ・硫酸コバルト (C<sub>2</sub>として) : 25 g/L
- ・硫酸 : 50 g/L
- ・クエン酸 : 18 g/L
- ・チオ尿素 : 110 g/L
- ・水素化ホウ素ナトリウム : 15 g/L
- ・ラウリルジメチルアンモニウムベタイン : 3 g/L
- ・NaOHでpH 7に調整

このスズ-コバルト合金メッキ浴にTABのフィルムキャリアを浸漬して、前記実施例1aと同様の条件で無電解メッキを施した。得られたスズ-コバルト合金メッキの皮膜は、0.53  $\mu$ mの膜厚と35.1%のコバルト含※20

※有率を有し、メッキ外観、密着性及び粒子の緻密性は問題のないレベルであった。

【0057】《実施例7a》下記の組成で無電解スズ-銅合金メッキ浴を建造した(第一銅塩を使用)。

- ・トルエンスルホン酸第一スズ (S<sub>1</sub>として) : 30 g/L
- ・酸化第一銅 (C<sub>1</sub>として) : 10 g/L
- ・プロピオン酸 : 80 g/L
- ・チオセミカルバジド : 100 g/L
- ・次亜リン酸カルシウム : 10 g/L
- ・ステアリルアミンアセテート : 4 g/L

このスズ-銅合金メッキ浴にTABのフィルムキャリアを浸漬して、前記実施例1aと同様の条件で無電解メッキを施した。得られたスズ-銅合金メッキの皮膜は、0.87  $\mu$ mの膜厚と7.5%の銅含有率を有し、メッキ★30

★外観、密着性及び粒子の緻密性は問題のないレベルであった。

【0058】《実施例7b》下記の組成で無電解スズ-銅合金メッキ浴を建造した(第二銅塩を使用)。

- ・クレゾールスルホン酸第一スズ (S<sub>1</sub>として) : 16 g/L
- ・p-フェノールスルホン酸銅 (C<sub>1</sub>として) : 60 g/L
- ・エタンスルホン酸 : 120 g/L
- ・エチレンチオ尿素 : 100 g/L
- ・次亜リン酸ナトリウム : 10 g/L
- ・ヘキシニルアミンポリエトキシレート (E010) : 4 g/L

このスズ-銅合金メッキ浴にTABのフィルムキャリアを浸漬して、前記実施例1aと同様の条件で無電解メッキを施した。得られたスズ-銅合金メッキの皮膜は、0.7  $\mu$ mの膜厚と37.8%の銅含有率を有し、メッキ☆40

☆外観、密着性及び粒子の緻密性は問題のないレベルであった。

【0059】《実施例8a》下記の組成で無電解スズ-銀合金メッキ浴を建造した。

- ・p-フェノールスルホン酸第一スズ (S<sub>1</sub>として) : 32 g/L
- ・硝酸銀 (A<sub>1</sub>として) : 5 g/L
- ・ピロリン酸 : 100 g/L
- ・ヨウ化カリウム : 120 g/L
- ・チオ尿素 : 120 g/L
- ・次亜リン酸アンモニウム : 55 g/L
- ・オクチルアミンポリエトキシレート (E08) : 18 g/L
- ・KOHでpH 8に調整

このスズ-銀合金メッキ浴にTABのフィルムキャリアを浸漬して、前記実施例1aと同様の条件で無電解メッキ◆50

◆キを施した。得られたスズ-銀合金メッキの皮膜は、1.2  $\mu$ mの膜厚と9.8%の銀含有率を有し、メッキ外

観、密着性及び粒子の緻密性は問題のないレベルであった。

- ・ 2-ヒドロキシエタン
- 1-スルホン酸第一スズ (S<sub>1</sub>として) : 55 g/L
- ・ 硝酸銀 (A<sub>2</sub>として) : 15 g/L
- ・ 1-ブタンスルホン酸 : 100 g/L
- ・ ヨウ化カリウム : 135 g/L
- ・ トリメチルチオ尿素 : 120 g/L
- ・ 次亜リン酸アンモニウム : 35 g/L
- ・ スチレン化フェノールポリエトキシシレート(E018) : 18 g/L
- ・ KOHでpH 9に調整

このスズ-銀合金メッキ浴にTABのフィルムキャリアを浸漬して、前記実施例1aと同様の条件で無電解メッキを施した。得られたスズ-銀合金メッキの皮膜は、1.4 μmの膜厚と61.7%の銀含有率を有し、メッキ※

\*【0060】《実施例8b》下記の組成で無電解スズ-銀合金メッキ浴を建浴した。

※外観、密着性及び粒子の緻密性は問題のないレベルであった。

【0061】《比較例》下記の組成で無電解スズメッキ浴を建浴した。

- ・ メタンスルホン酸第一スズ (S<sub>1</sub>として) : 15 g/L
- ・ メタンスルホン酸 : 50 g/L
- ・ チオ尿素 : 100 g/L
- ・ 次亜リン酸ナトリウム : 25 g/L
- ・ ジブチル-β-ナフトールポリエトキシシレート(E015) : 15 g/L

このスズメッキ浴を65℃に保持して、VLPによりパターン形成したTABのフィルムキャリアの試験片を10分浸漬させて、無電解メッキを施した。得られたスズメッキの皮膜は、0.48 μmの膜厚を有した。

【0062】《析出速度の試験例》上記実施例1: b ~ 8 a・bの各無電解スズ合金メッキ浴を使用して、65℃、10分の条件でTABのフィルムキャリア上にメッキを施した場合の膜厚は、各実施例ごとに前述した通りであるが、この10分後の膜厚により各無電解スズ合金メッキ浴の増膜能力(析出速度の速さ)を評価した。図1の左寄りの三欄は、メッキ皮膜の種類、スズと合金を生成する特定金属の含有率、及び膜厚を夫々示し、左から四欄目に増膜能力の評価を示した。但し、増膜能力の評価基準は下記の通りであり、その良否は無電解スズメッキ浴を参考例として判断した。

析出速度の評価基準

○: 膜厚が0.5 μm以上

×: 膜厚が0.5 μm未満

【0063】《接合強度、及び耐食性の試験例》上記実施例のスズ合金浴を使用して無電解メッキを施した各TABのフィルムキャリアを所定の銅板上にボンディングし、接合強度を調べた。即ち、ボンディングマシン(アビオニクス社製TCW-115A)を使用し、0.5 μmの金メッキを施した銅板に各TABのインナリードを、荷重50 g/単位インナリード、温度450℃、時間5秒の条件下でボンディングした。そして、ボンディング後のインナリードの一端を、上記銅板に対して直角方向に破断するまで引っ張り、その破断モードを調べることでリードのピーリング強度(剥離強度)の簡易試験を行った。

★【0064】また、耐食性試験は次の要領で行った。即ち、60℃に加温した1%次亜塩素酸水溶液に上記実施例のTABを夫々24時間浸漬した後に外観を観察し、錆、斑点、しみの有無、或は全体的な色変などを調べた。

【0065】図1の右から2欄目は接合強度の結果を、同図の最右欄は耐食性の結果を各々示す。尚、接合強度及び耐食性の各評価基準は下記の通りであり、その良否は比較例の無電解スズメッキ皮膜を基準として判断した。

(1)接合強度の評価基準

◎: 比較例のスズメッキ皮膜より優れている。

○: 比較例のスズメッキ皮膜と同等。

△: 比較例のスズメッキ皮膜より劣る。

(2)耐食性の評価基準

◎: 比較例のスズメッキ皮膜より優れている。

○: 比較例のスズメッキ皮膜と同等。

△: 比較例のスズメッキ皮膜より劣る。

【0066】《上記試験結果の評価》鉛フリーの無電解メッキ浴の増膜能力(析出速度の速さ; 10分後の膜厚で測定)は、比較例のスズ皮膜では0.48 μmであったのに対して、実施例1 a・b ~ 8 a・bのスズ合金皮膜ではスズ皮膜の数値を越え、具体的には0.53 μm以上を示して、全て○の評価であった。但し、スズ合金皮膜の膜厚と、スズと合金を生成する特定金属の当該析出皮膜中の組成比(含有率)との関係は、スズ合金皮膜の種類によって変化する。例えば、スズ-ビスマス、スズ-インジウム、スズ-アンチモン、スズ-銀の各種合金皮膜では、上記特定金属の含有率が増すと膜厚も増大したが、逆に、スズ-亜鉛、スズ-ニッケル、スズ-コバルト、

スズ-銅の各種合金皮膜では、上記特定金属の含有率が増すと膜厚は低減した。また、特に、実施例1bのスズ-ビスマス合金皮膜の膜厚は、全実施例のうちの最大値である3.20 $\mu$ mを示した。さらに、実施例2bのスズ-インジウム合金皮膜や実施例8bのスズ-銀合金皮膜は、比較例のスズ皮膜のほぼ3倍の膜厚に達した。

【0067】接合強度に関しては、各実施例1a・b～8a・bの鉛フリーのスズ合金皮膜は、比較例のスズ皮膜より優れているか同等である場合が多く、評価は概ね◎～○であり、△の評価は3例にとどまった。また、同じ種類のスズ合金皮膜同士を比べると、スズの含有率が高いa系列の実施例1～8の方が、スズの含有率が低いb系列の実施例1～8より接合強度の評価は優れていた。この場合、注目すべきは、上記特定金属の含有率が低いa系列の実施例1～8が、いずれの種類のスズ合金皮膜でも、スズ皮膜より接合強度が勝っていたという点である。

【0068】耐食性に関しては、各実施例のスズ合金皮\*

\*膜は、比較例のスズ皮膜と同等か優れており、評価は全て○～◎であった。特に、実施例5aのスズ-ニッケル合金皮膜、実施例6aのスズ-コバルト合金皮膜、実施例7aのスズ-銅合金皮膜は比較例のスズ皮膜より耐食性が勝っていた。

【0069】以上のように、鉛フリーであり、スズと合金を生成する上記特定金属の析出皮膜中の組成比が3重量%以上である本実施例の無電解スズ合金メッキ浴は、無電解スズ浴に比べて析出速度が速く、メッキの生産性を向上できるうえ、得られたメッキ皮膜の接合強度や耐食性も無電解スズ皮膜に比べて勝るか、選色のない水準を確保できるため、きわめて高い実用性が認められた。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1a・b～8a・b並びに比較例における無電解メッキ皮膜の種類、スズと合金を生成する特定金属の含有率、メッキ膜厚、及び増膜能力、接合強度、耐食性の各評価結果を夫々示す図表である。

【図1】

	合金の種類 種類	合金の含有率 重量百分率(%)	膜厚 ( $\mu$ m)	増膜 能力	接合 強度	耐食 性
実施例1a	Sn-Bi	8.0	1.80	○	◎	○
実施例1b	Sn-Bi	38.0	3.20	○	○	○
実施例2a	Sn-In	3.3	1.00	○	◎	○
実施例2b	Sn-In	32.6	1.50	○	○	○
実施例3a	Sn-Sb	4.5	0.65	○	◎	○
実施例3b	Sn-Sb	41.2	0.88	○	○	○
実施例4a	Sn-Zn	5.5	0.80	○	◎	○
実施例4b	Sn-Zn	33.3	0.72	○	△	○
実施例5a	Sn-Ni	4.0	0.85	○	◎	◎
実施例5b	Sn-Ni	56.0	0.55	○	△	○
実施例6a	Sn-Co	3.6	0.65	○	◎	◎
実施例6b	Sn-Co	35.1	0.53	○	△	○
実施例7a	Sn-Cu	7.5	0.87	○	◎	◎
実施例7b	Sn-Cu	37.8	0.70	○	○	○
実施例8a	Sn-Ag	9.8	1.20	○	◎	○
実施例8b	Sn-Ag	61.7	1.40	○	○	○
比較例	Sn	--	0.48	x	○	○

【手続補正書】

【提出日】平成9年11月11日

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の名称

【補正方法】変更

【補正内容】

【発明の名称】 鉛フリーの無電解スズ合金メッキ浴及びメッキ方法、並びに当該無電解メッキ浴で鉛を含ませ\*

※ないスズ合金皮膜を形成した電子部品

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0001

【補正方法】変更

【補正内容】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は鉛を含まない（鉛フ

リーの) 無電解スズ合金メッキ浴及びメッキ方法、並びに当該メッキ浴で無電解スズ合金皮膜を形成したTAB用のフィルムキャリアなどの電子部品に関し、鉛を含有しないために人体や環境への悪影響が少ないうえ、無電解スズ皮膜に比べても析出速度、接合強度及び耐食性で遜色がない実用度の高いスズ合金皮膜を形成できるものを提供する。

- ・ 2-ヒドロキシエタン
  - 1-スルホン酸第一スズ ( $\text{Sn}^{2+}$ として) : 55 g/L
- ・ 硝酸銀 ( $\text{Ag}^+$ として) : 15 g/L
- ・ 1-ブタンスルホン酸 : 100 g/L
- ・ ヨウ化カリウム : 135 g/L
- ・ トリメチルチオ尿素 : 120 g/L
- ・ 次亜リン酸アンモニウム : 35 g/L
- ・ スチレン化フェノールポリエトキシレート (E018) : 18 g/L

このスズ-銀合金メッキ浴にTABのフィルムキャリアを浸漬して、前記実施例1aと同様の条件で無電解メッキを施した。得られたスズ-銀合金メッキの皮膜は、

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0060

【補正方法】変更

【補正内容】

【0060】《実施例8b》下記の組成で無電解スズ-銀合金メッキ浴を湛浴した。

1. 4  $\mu\text{m}$ の膜厚と61.7%の銀含有率を有し、メッキ外観、密着性及び粒子の緻密性は問題のないレベルであった。